

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Young-min CHOI et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: February 6, 2004

Examiner:

For: CARBON COMPOUND-ADSORBED CATHODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM
BATTERY USING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

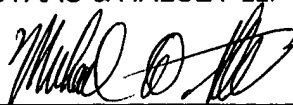
Korean Patent Application No(s). 2003-7759

Filed: February 7, 2003

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP



By: _____

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: February 6, 2004 _____

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0007759
Application Number

출 원 년 월 일 : 2003년 02월 07일
Date of Application FEB 07, 2003

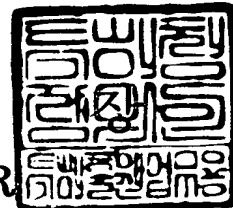
출 원 인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 03 월 07 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2003.02.07
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	카본 화합물이 흡착된 정극 활물질 및 이를 채용한 리튬 전지
【발명의 영문명칭】	Cathode active materials adsorbed with carbon compounds and lithium battery using the cathode activematerials
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최영민
【성명의 영문표기】	CHOI, Young Min
【주민등록번호】	691014-1005816
【우편번호】	447-718
【주소】	경기도 오산시 원동 오산운암주공2단지아파트 205동 1203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	함용남
【성명의 영문표기】	HAM, Yong Nam
【주민등록번호】	650917-1243311

【우편번호】	425-753
【주소】	경기도 안산시 사동 현대아파트 409동 104호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박정준
【성명의 영문표기】	PARK, Jung Joon
【주민등록번호】	700724-1002311
【우편번호】	330-755
【주소】	충청남도 천안시 두정동 대우1차아파트 104동 2101호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	4 면 4,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	8 항 365,000 원
【합계】	398,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

전이금속 화합물 1몰에 대하여 1.0몰 초과 1.2몰 이하의 리튬 화합물을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 $\text{CO}_2:\text{O}_2$ 의 분압비가 1: 0.001 내지 1,000인 조건하에서 열처리하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된 정극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 전지가 개시된다. 이 리튬 전지는 방전용량 특성과 싸이클 수명 특성을 저하시키지 않으면서도 과충전시 전류를 차단하여 리튬 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

【대표도】

도 2

【명세서】**【발명의 명칭】**

카본 화합물이 흡착된 정극 활물질 및 이를 채용한 리튬 전지{Cathode active materials adsorbed with carbon compounds and lithium battery using the cathode activematerials}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 얻어진 LiCoO_2 의 SEM 사진(배율 $\times 2,000$)을 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 정극활물질을 이용하여 얻어진 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 4에서 얻어진 1800 mAh 급 원통형 리튬 이차전지의 과충전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 비교예 1에서 얻어진 1800 mAh 급 원통형 리튬 이차전지의 과충전 특성을 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 카본화합물이 함유된 정극활물질 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 방전용량 특성과 사이클 수명 특성을 저하시키지 않으면서도 과

충전시 전류를 차단하여 안전성을 향상시킨 정극 활물질 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것이다.

<6> 비디오 카메라, 휴대용 전화, 노트북 PC 등의 휴대용 전자기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동용 전원으로서 사용되는 전지에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히, 충전 가능한 리튬 이차전지는 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배정도 높고 급속 충전이 가능하기 때문에 가장 주목받고 있는 전지중의 하나로 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.

<7> 리튬이차전지에 있어서, 정극 활물질로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 등의 리튬 복합 산화물이 활물질로서 사용되고 있으며, 부극으로는 리튬 금속, 그의 합금 또는 탄소재료, 흑연재료 등이 활물질로서 사용되고 있다.

<8> 또한, 정극과 부극의 사이에 절연을 위한 세퍼레이터와 리튬 이온의 이동을 위한 전해액이 사용된다. 전해액으로는 카보네이트 계열의 유기용매가 주로 사용된다.

<9> 그런데, 누액 방지를 위해서, 리튬 이차전지는 스테인레스 재질의 캔, 알루미늄 파우치 등의 밀폐용기에 의하여 정극, 부극, 세퍼레이터, 전해액이 밀폐되어 있는 구조로 되어 있다. 따라서, 기기 오작동 등의 원인으로 소정 이상의 전류가 흘러서 과충전 상태로 되면, 리튬 이차전지 내의 전해액이 분해하여 가스화하고 전지의 내압이 상승하여 밀폐용기가 파열되는 경우가 발생할 수 있다.

<10> 이로 인해 리튬 이차전지 내에는 내압이 상승할 때 전류를 차단하는 장치, 예를 들면 내압이 상승할 때 정극 집전체와 정극탭이 떨어지면서 전류를 차단하는 장치가 구비되어 있다. 그러나 이 전류 차단장치는 일정 압력 이상으로 전지의 내압이 상승하는 것을 전제로 하기 때문에, 온도 상승이 발생하지만 내압이 그다지 상승하지 않는 경우에는 이 전류 차단장치는 작동하지 않는 문제가 있다.

<11> 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 미국특허 5,427,875호에서는 0.5 내지 15 wt%의 탄산리튬(Li_2CO_3)을 정극 제조시에 첨가하여 전지 내부 온도 상승시에 정극에 함유되어 있는 탄산리튬을 탄산 가스화시켜서 전지 내압을 상승시킴으로써 전류 차단 장치를 작동시키고 있다. 또한, 일본공개특허 2002-151155호에서는 0 내지 0.5 wt% 미만의 탄산리튬이 흡착된 정극 활물질과 0.5 내지 5 wt%의 탄산리튬이 흡착된 정극 활물질이 혼합되어 있는 정극을 사용함으로써 내압상승에 의해 전류 차단 장치의 작동을 용이하게 함과 동시에 탄산리튬의 첨가에 의해 전지성능, 특히 방전용량과 싸이클 수명이 저하하는 문제도 해결하고자 하였다.

<12> 그러나, 상기한 바와 같이, 미국특허 5,427,875호와 일본공개특허 2002-151155호에 개시된 기술의 경우, 탄산리튬을 정극활물질에 첨가하는 공정을 따로 거쳐야 하는 점, 및 탄산리튬의 균일한 분산을 얻는 것이 어려울 수 있는 점 등의 새로운 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 실질적으로 리튬 전지의 방전용량과 싸이클 수명을 저하시키지 않으면서도 과충전 안전성을 향상시킬 수 있는 정극활물질을 제공 하는 것이다.

<14> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 정극활물질을 채용한 리튬 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

<16> 카본(C) 함량이 10 내지 1,000ppm 이 되도록 하는 양의 카본화합물이 흡착되어 있는 리튬 전이금속 복합산화물을 포함하는 정극 활물질을 제공한다.

<17> 본 발명의 일 구현예에 따른 정극 활물질에 있어서, 상기 리튬 전이금속 복합산화물이 LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 및 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 산화물인 것이 바람직하다.

<18> 본 발명의 일 구현예에 따른 정극 활물질에 있어서, 상기 카본화합물의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

<19> 본 발명은 상기 본 발명에 따른 정극 활물질의 제조방법으로서,

<20> 전이금속 화합물 1몰에 대하여 1.0몰 초과 1.2몰 이하의 리튬 화합물을 혼합하는 단계; 및

<21> 상기 혼합물을 $\text{CO}_2:\text{O}_2$ 의 분압비가 1: 0.001 내지 1,000인 조건하에서 열처리하는 단계를 포함하는 정극 활물질의 제조방법을 제공한다.

<22> 본 발명의 일 구현예에 따른 정극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 열처리온도는 600°C 내지 1000°C 인 것이 바람직하다.

- <23> 본 발명의 일 구현예에 따른 정극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 리튬 화합물이 리튬 카보네이트, 리튬 하이드록사이드, 리튬 나이트레이트, 리튬 설페이트, 리튬 아세테이트 또는 리튬 옥사이드 인 것이 바람직하고, 상기 전이금속 화합물이 전이금속 카보네이트, 전이금속 하이드록사이드, 전이금속 나이트레이트, 전이금속 설페이트, 전이금속 아세테이트 또는 전이금속 옥사이드인 것이 바람직하다.
- <24> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <25> 상기 본 발명에 따른 정극 활물질을 포함하는 정극;
- <26> 리튬 이온의 삽입, 탈삽입이 가능한 탄소재료를 포함하는 부극;
- <27> 상기 정극과 상기 부극의 사이에 개재된 세퍼레이터;
- <28> 비수계 용매에 전해질 용질이 용해된 전해액; 및
- <29> 전지 내압의 상승에 의하여 구동되는 전지 내부의 전류 차단 수단을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.
- <30> 이하, 본 발명에 따른 정극 활물질, 이의 제조방법 및 상기 정극 활물질을 이용한 리튬 전지에 대하여 구체적으로 설명한다.
- <31> 본 발명의 리튬 전지는 카본(C) 함량이 10 내지 1,000ppm 이 되도록 하는 양의 카본화합물이 흡착되어 있는 리튬 전이금속 복합산화물을 포함하는 정극 활물질을 이용하여 제조된 정극을 포함한다.
- <32> 상기와 같은 카본 화합물이 흡착된 리튬 전이금속 복합산화물을 정극 활물질로 사용하면, 리튬 전지의 오작동 또는 과충전 등의 원인에 의하여 리튬 전지 내부 온도가 상

승시 정극에 함유되어 있는 카본 화합물이 가스화되어 전지 내압을 상승시킴으로써 리튬 전지내에 구비되어 있는 전류 차단 장치를 작동시켜 전지의 안전성을 확보하게 된다.

<33> 본 발명에서 사용되는 전류 차단 장치로서는 전지 내압 상승시 정극 집전체와 정극 탭이 분리되어 전류를 차단되는 장치와 같은 형태를 사용할 수 있다.

<34> 상기와 같은 전지의 안전성을 확보하기 위해서, 본 발명의 리튬 전지는 카본(C) 함량이 10 내지 1,000ppm 이 되도록 하는 양의 카본화합물이 흡착되어 있는 리튬 전이금속 복합산화물을 정극 활물질을 사용한다. 상기 카본 화합물의 함량을 카본(C) 함량으로 나타낼 때, 카본(C) 함량이 10ppm 미만인 되도록 하는 함량으로 카본 화합물이 흡착되어 있는 경우, 리튬 전지 내의 전류 차단 장치를 구동시키기에 충분한 양의 가스를 얻기가 곤란하다. 상기 카본(C) 함량이 1,000ppm을 초과하는 경우에는 전지의 수명특성 저하와 같은 문제가 있어 바람직하지 않다. 상기 카본화합물의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

<35> 상기 카본 화합물은 CO , CO_2 또는 Li_2CO_3 등의 산화물 또는 카보네이트 화합물 형태로서 상기 리튬 전이금속 복합산화물 표면에 존재하는 것으로 생각된다. 이 카본 화합물은 상기 리튬 전이금속 복합산화물 제조시 사용되는 원료, 외부에서 공급되는 이산화탄소 또는 산소 가스 등 또는 이들의 반응 생성물로부터 유래된 것으로 판단된다. 또한, 상기 카본 화합물은 상기 리튬 전이금속 복합산화물 표면에 단순히 흡착되어 있는 것으로 지칭되고 있지만, 흡착 이외에 공유결합 등과 같은 화학 결합에 의해서도 리튬 전이금속 복합산화물 표면에 결합되어 있을 수 있는 가능성은 있다고 생각된다. 따라서, 본 명세서에서 단순히 흡착이라고 지칭되어 있다 하여도, 이는 상기와 같은 화학 결합에 의한 결합도 배제하는 것은 아닌 것으로 해석되어야 한다.

- <36> 상기 카본 화합물이 흡착되어 있는 상기 리튬 전이금속 복합산화물로서는 ,
LiNiO₂, LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄, LiNi_xCo_{1-x}O₂(0 < x < 1) 및 LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂(0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < x+y < 1)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 산화물
인 것이 바람직하다. 이들은 내부에 리튬 금속 및 산소를 필수적으로 가지고 있으며, 그
이외에 Ni, Co, Mn, Fe 등의 전이금속을 포함하고 있다.
- <37> 이어서, 상기한 본원 발명에 따른 카본 화합물이 흡착되어 있는 상기 리튬 전이금
속 복합산화물을 제조하는 방법을 설명한다.
- <38> 상기 제조방법은 전이금속 화합물 1몰에 대하여 1.0몰 초과 1.2몰 이하의 리튬 화
합물을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 CO₂:O₂의 분압비가 1: 0.001 내지 1,000인 조
건하에서 열처리하는 단계를 포함한다. 상기 열처리온도는 600℃ 내지 1000℃ 인 것이
바람직하다.
- <39> 상기 제조방법의 제1 단계에 있어서, 양 원료의 혼합비로서는 전이금속 화합물 1.0
몰에 대하여 리튬 화합물 1.0몰 초과 1.2몰 이하인 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어
나는 경우에는 수명, 고율특성 등 전지특성의 저하가 발생하는 문제가 있어 바람직하지
않다.
- <40> 상기 리튬 화합물로서는 통상적으로 리튬 전지에서 정극 활물질로 제조하는데 사용
되는 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으나, 구체적인 예로서는 리튬 카보네이트,
리튬 하이드록사이드, 리튬 나이트레이트, 리튬 설페이트, 리튬 아세테이트 또는 리튬
옥사이드 등을 들 수 있다.

- <41> 상기 전이금속 화합물로서는 통상적으로 리튬 전지에서 정극 활물질을 제조하는데 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으나, 구체적인 예로서는 전이금속 카보네이트, 전이금속 하이드록사이드, 전이금속 나이트레이트, 전이금속 설페이트, 전이금속 아세테이트 또는 전이금속 옥사이드 등을 들 수 있다.
- <42> 상기 카본 화합물이 흡착되어 있는 상기 리튬 전이금속 복합산화물을 제조하기 위해서는 상기한 바와 같이 $\text{CO}_2:\text{O}_2$ 의 분압비가 조절될 필요가 있다. 이와 같은 $\text{CO}_2:\text{O}_2$ 의 분압비로서는 1:0.001 내지 1:1,000인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:100이며, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1:10이다. 상기 분압비를 벗어나는 경우에는 원하는 결정상이 얻어지지 않을 수 있어서 바람직하지 않다. 이와 같은 각 가스의 압력은 반응용기에 주입되기 직전에 측정된 값에 해당한다.
- <43> 상기 가스들을 주입시, 이들을 반응 용기내로 단순히 흘려주는 것도 가능하나, 보다 원활한 반응을 위해서는 와류 등을 형성하는 것이 바람직할 수 있다. 이와 같은 와류 형성은 반응기 위치별로 배기팬(fan) 등을 설치하는 대류(convection) 방법 등에 의해 이루어 질 수 있다.
- <44> 상기 열처리온도는 리튬 전이금속 복합산화물을 제조하기 위한 열처리 온도라면 특별히 한정되지 않지만, 600 °C 내지 1000 °C인 것이 바람직하다.
- <45> 본 발명은 상기한 본 발명에 따른 정극 활물질을 포함하는 정극;
- <46> 리튬 이온의 삽입, 탈삽입이 가능한 탄소재료를 포함하는 부극;
- <47> 상기 정극과 상기 부극의 사이에 개재된 세퍼레이터;
- <48> 비수계 용매에 전해질 용질이 용해된 전해액; 및

- <49> 전지 내압의 상승에 의하여 구동되는 전지 내부의 전류 차단 수단을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.
- <50> 이하, 본원 발명에 따른 리튬 전지의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- <51> 먼저, 정극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 정극 활물질 조성물을 준비한다. 이 정극 활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 정극 극판을 준비한다. 또는, 상기 정극 활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체상에 라미네이션하여 정극 극판을 제조하는 것도 가능하다.
- <52> 상기 정극 활물질로서는, LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 및 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 산화물로서, 상기 카본 화합물이 흡착되어 있는 것이 사용된다. 도전제로서는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케텐블랙 등이 사용될 수 있으며, 결합제로는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리 아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물, 스티렌 부타디엔 고무(SBR rubber)가 사용될 수 있다. 용매로서는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있다. 이 때 정극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다.
- <53> 상술한 정극 극판 제조시와 마찬가지로, 부극 활물질, 도전제, 용매, 및 선택적으로 결합제를 혼합하여 부극 활물질 조성물을 제조한다. 이 부극 활물질 조성물을 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 부극 활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 부극-극판을 얻는다. 부극 활물질로는

리튬 금속, 리튬 합금, 탄소재 또는 그래파이트 등이 사용될 수 있다. 부극 활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 정극 활물질 조성물 제조시 사용되었던 것과 동일한 것이 사용될 수 있다. 경우에 따라서는 상기 정극 전극 활물질 조성물 및 부극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하기도 한다.

<54> 한편, 세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용 가능하다. 특히, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 이를 보다 구체적으로 설명하면, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 그 조합물중에서 선택된 재질로서, 부직포 또는 직포 형태이여도 무방하다. 이를 보다 상세하게 설명하면 리튬 이온 전지의 경우에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 재료로 된 권취가능한 세퍼레이터를 사용하며, 리튬 이온 폴리머 전지의 경우에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터를 이용하는데, 이러한 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조가능하다.

<55> 즉, 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물을 준비한다. 상기 세퍼레이터 조성물을 전극상에 직접적으로 코팅 및 건조하여 세퍼레이터 필름을 형성하거나 또는 상기 세퍼레이터 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅 및 건조한 다음, 상기 지지체로부터 박리시켜 얻은 세퍼레이터 필름을 전극 상부에 라미네이션하여 형성할 수 있다.

<56> 상기 고분자 수지는 특별히 한정되지는 않으나, 전극판의 결합제에 사용되는 물질들이 모두 사용가능하다. 여기에는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 및 그 혼

합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 헥사플루오로프로필렌 함량이 8 내지 25중량%인 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머를 들 수 있다.

<57> 상술한 바와 같은 정극 극판과 부극 극판사이에 세퍼레이터를 배치하면 전지 구조체가 형성한다. 이러한 전지 구조체를 와인딩하거나 접어서 원통형 전지 케이스나 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 비수계 전해액을 주입하면 리튬 전지가 완성된다. 또는, 상기 전지 구조체를 바이셀 구조로 적층한 다음, 이를 비수계 전해액에 함침시키고, 얻어진 결과물을 파우치에 넣어 밀봉하는 방법에 의해서도 리튬 전지를 얻을 수 있다.

<58> 상기 비수계 전해액으로서는 0.5 내지 3.0 몰/ℓ 농도의 리튬염이 유기용매에 용해되어 있는 것이 사용될 수 있다. 상기 리튬염으로서는, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

<59> 상기 유기용매로서는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸부틸 카보네이트, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에톡시에탄, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 트리글라임, 테트라글라임, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, γ -부티로락톤 또는 이들의 적절한 혼합물 등이 사용될 수 있다.

<60> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하지만 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<61> 리튬 전지의 제조

- <62> 먼저 전극은, LiCoO_2 96wt%, 결합제로 PVDF 2wt% 및 전자의 이동을 개선하기 위한 카본 도전제 2wt%를 혼합하고 여기에 N-메틸피롤리돈(NMP) 100ml 및 세라믹볼을 부가한 다음, 이 혼합물을 200ml 플라스틱병에 넣고 10시간동안 잘 혼련시켰다. 그리고 15 μm 두께의 알루미늄박 위에 250 μm 간격의 닥터 블레이드로 캐스팅을 실시하여 정극 극판을 얻었다. 이것을 약 110 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에 넣고 약 12시간 동안 건조하여 NMP가 완전히 휘발되도록 만든 다음, 이것을 다시 롤프레스하고 소정 치수로 절단하여 두께 95 μm 의 정극 극판의 제조를 완료하였다.
- <63> 부극 활물질은 흑연계 분말 96wt%에 결합제로 PVDF 4wt%에 NMP를 첨가하여 잘 섞은 다음 세라믹볼을 넣고 약 10시간 동안 잘 혼련시켰다. 이 혼합물을 두께 19 μm 의 동박 위에 300 μm 간격의 닥터 블레이드로 캐스팅을 하여 부극을 얻었다. 이것을 정극과 마찬가지로 약 90 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에 넣고 약 10시간동안 건조하여 NMP가 완전히 휘발되도록 하였다. 이 극판을 다시 롤 프레스하고 소정 치수로 절단하여 120 μm 두께의 부극 극판을 제조하였다.
- <64> 세퍼레이터로는 두께 20 μm 의 폴리에틸렌/폴리프로필렌 다공성막(미국 Hoest Cellanese사)을 사용하였다.
- <65> 상기 정극 극판과 부극 극판 사이에 상기 다공성막을 배치하고 이를 와인딩하여 전지 조립체를 만들었다. 이 젤리를 방식으로 와인딩된 전지 조립체를 알루미늄 원통형 전지 케이스에 넣은 다음, 비수계 전해액을 주입하고 밀봉하여 1800 mAh 급 리튬 이차 전지를 완성하였다.

- <66> 상기 비수계 전해액으로서는, 1.1M 농도의 LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트(EC) / 에틸메틸 카보네이트(EMC) / 프로필렌 카보네이트(PC) / 플루오로벤젠(FB)(부피비로 EC:EMC:PC:FB의 혼합비는 30/55/5/10)의 혼합 유기용매 5.3g을 사용하였다.
- <67> 이때, 상기 리튬 전지의 정극 극판 제조시 사용된 LiCoO_2 는 다음의 실시예 및 비교예에서 제조된 것을 사용하였다.
- <68> <실시예 1>
- <69> 리튬 카보네이트와 코발트 카보네이트를 1.05 :1 의 몰비율로 혼합하여 950°C , CO_2/O_2 의 분압비 = 1:1의 분위기에서 열처리하여 정극 활물질인 LiCoO_2 를 제조하였다.
- <70> 도 1은 이와 같이 제조된 LiCoO_2 의 SEM 사진(배율 $\times 2,000$)을 나타낸다. 도 1을 참조하면, 숫자 "1"로 표시된 검은색 부분은 카보나화합물이 LiCoO_2 입자의 표면에 흡착되어 있는 모습을 나타낸다. 숫자 "2"로 표시된 흰색 부분은 카보나화합물이 흡착되지 않은 LiCoO_2 입자의 표면을 나타낸다.
- <71> 한편, 이 LiCoO_2 의 입자에 대하여 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 분석을 하면, 숫자 "1"로 표시된 검은색 부분에서는 카본이 디텍트되고, 숫자 "2"로 표시된 흰색 부분에서는 카본이 거의 디텍트되지 않는 관찰결과를 나타냈다. 이로부터 이 LiCoO_2 의 입자는 그 표면이 부분적으로 카보나화합물로 흡착되어 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 관찰결과는 실시예 2 내지 4에서 얻은 LiCoO_2 입자의 경우에도 동일하였다.
- <72> 상기 과정에 의해 제조된 LiCoO_2 를 이용하여 위에서 설명한 방법에 따라서 리튬 이차전지를 제조하였다.
- <73> <실시예 2>

- <74> 리튬 카보네이트와 코발트 카보네이트를 1.02 :1 의 몰비율로 혼합하여 950℃, CO_2/O_2 의 분압비 = 1:2 의 분위기에서 열처리하여 정극활물질인 LiCoO_2 를 제조하였다. 상기 과정에 의해 제조된 LiCoO_2 를 이용하여 위에서 설명한 방법에 따라서 리튬 이차전지를 제조하였다.
- <75> <실시예 3>
- <76> 리튬 하이드록사이드와 코발트 카보네이트를 1.01 :1 의 몰비율로 혼합하여 900℃, CO_2/O_2 의 분압비 = 1:1 의 분위기에서 열처리하여 정극 활물질인 LiCoO_2 를 제조하였다. 상기 과정에 의해 제조된 LiCoO_2 를 이용하여 위에서 설명한 방법에 따라서 리튬 이차전지를 제조하였다.
- <77> <실시예 4>
- <78> 리튬 카보네이트와 코발트 카보네이트를 1.03 : 1 의 몰비율로 혼합하여 950℃, CO_2/O_2 의 분압비 = 1:1 의 분위기에서 열처리하여 정극 활물질인 LiCoO_2 를 제조하였다. 상기 과정에 의해 제조된 LiCoO_2 를 이용하여 위에서 설명한 방법에 따라서 1800 mAh 급 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- <79> 도 3은 본 실시예 4에 의해 제조된 1800 mAh 급 원통형 리튬 이차전지의 과충전 특성을 나타낸 그래프이다. 시험조건은 다음과 같다. 먼저, 900 mA의 전류로 충전전압이 4.2 V 로 될 때까지 충전하고, 다시 4.2 V 의 정전압에서 2.5 시간동안 더 충전한 상기 리튬 이차전지를 이용하여 과충전 실험을 행하였다. 과충전 실험은 1800 mA(1.0C), 12 V 의 정전류/정전압 조건으로 2.5 시간 동안 충전한후 전압, 전류, 외관을 측정, 관찰하여 그 결과를 판정하였다. 도 3을 참조하면, 과충전 실험시 전지가 12 V 에 도달한 이후에

는 전지 내 가스 내압 상승에 의한 전류 차단 장치에 의해 더 이상 전류가 흐르지 않음을 알 수 있다.

<80> <비교예 1>

<81> 리튬 하이드록사이드와 코발트 카보네이트를 1:1 의 몰비율로 혼합하여 900℃, O₂ 의 분위기에서 열처리하여 LiCoO₂ 를 제조하였다. 상기 과정에 의해 제조된 LiCoO₂를 이용하여 위에서 설명한 방법에 따라서 1800 mAh 급 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다. 또한, 실시예 4에서와 동일한 조건으로 이 1800 mAh 급 원통형 리튬 이차전지 과충전 실험을 행하였다.

<82> 도 4는 본 비교예 1에 의해 제조된 리튬 이차전지의 과충전 특성을 나타낸 그래프이다. 도 4를 참조하면, 전지가 12 V 에 도달한 이후에도 전류 차단 장치가 작동을 하지 않아 전류가 계속 흐르게 됨을 알 수 있다.

<83> <비교예 2>

<84> 리튬 카보네이트와 코발트 카보네이트를 1.3:1 의 몰비율로 혼합하여 950℃, CO₂/O₂의 분압비 = 1:1 의 분위기에서 열처리하여 LiCoO₂를 제조하였다. 상기 과정에 의해 제조된 LiCoO₂를 이용하여 위에서 설명한 방법에 따라서 1800 mAh 급 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.

<85> 【표 1】

	카본 함량(ppm)
실시예 1	420
실시예 2	319
실시예 3	341
실시예 4	398
비교예 1	8
비교예 2	1162

<86> 표 1은 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 2에서 제조된 LiCoO_2 의 카본함량을 카본 열분 석기(Leco Co., model CS-444)를 이용하여 측정한 결과를 ppm 단위로 나타낸 표이다. 표 1을 참조하면, 실시예 1 ~ 4와 비교예 1 ~ 2의 결과를 비교하면, 리튬 화합물에 관계없이 가스분압 조절만으로도 원하는 카본화합물의 카본 함량을 조절할수 있음을 알 수 있다. 비교예 1의 경우에는 흡착되어 있는 탄소화합물의 양이 너무 적어서 본 발명의 효과를 충분히 달성할 수 없고, 비교예 2의 경우에는 탄소함량이 너무 많아서 전지수명특성을 열화시켰다.

<87> 도 2는 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에서 제조된 리튬 이차전지에 대하여 실시한 수명 특성을 나타낸 그래프이다. 도 2는 표준용량 1800 mAh 인 리튬 이차전지를 1C rate로 충방전을 반복할 때, 200회 동안의 싸이클에 동안의 방전용량의 변화를 나타내고 있다. 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 3의 리튬 이차전지의 경우에는 200싸이클 후에도 모두 약 1620 mAh 이상의 방전용량을 유지하여 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 경우에 비하여 방전용량 유지율, 즉 수명특성이 더 뛰어났다.

<88> 표 2는 도 2의 그래프로부터 얻은 결과를 표로 나타낸 것이다. 즉, 표 2는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에 따라 제조된 표준용량 1800 mAh 인 리튬 이차전지를 1C rate로 충방전을 반복할 때, 200회 후의 방전용량 및 표준용량 대비 방전용량 %를 측정한 결과이다.

<89>

【표 2】

	200 사이클후의 방전용량	200 사이클후의 방전용량 % (표준용량 1800mAh 대비)
실시예 1	1620 mAh	90.0 %
실시예 2	1630 mAh	90.6 %
실시예 3	1648 mAh	91.6 %
비교예 1	1471 mAh	81.7 %
비교예 2	1409 mAh	78.3 %

<90> 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 리튬 이차전지의 200회 충방전후 방전용량은 표준용량 대비 각각 90.0 %, 90.6 %, 91.6%로서, 비교예 1, 2의 각각 81.7%, 78.3%에 비하여 매우 우수한 수명특성을 나타내고 있다. 이로부터, 정극 활물질에 흡착된 카본화합물의 카본함량이 10 ppm 미만이거나 또는 1000 ppm을 초과하면 전지 수명 특성이 저하되는 것을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<91> 상기한 바와 같이, 본 발명에서와 같이 카본화합물을 정극 활물질 제조시 CO_2/O_2 의 분압비의 조절을 통하여 정극활물질의 표면에 흡착시킨 경우, 카본 화합물의 분포 및 카본 함량의 조절이 용이할 뿐만 아니라, 후공정에서 카본화합물 혼합공정이 필요없게 되어 제조공정이 단순해질 뿐만 아니라 제조비용 또한 절감될 수 있다.

<92> 또한, 본 발명에서와 같이 카본 활물질이 흡착된 정극활물질을 포함하는 정극을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하면, 실질적으로 전지의 방전용량과 싸이클 수명을 저하시키지 않으면서도 과충전 안전성을 향상시킬 수 있다. 이는, 어떠한 원인으로 과충전 상태로 되었을 때, 카본화합물이 분해되어 가스화하고, 전지 내압 상승에 의해 전류 차단 기구를 용이하게 작동시킬 수 있기 때문이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

카본(C) 함량이 10 내지 1,000ppm 이 되도록 하는 양의 카본화합물이 흡착되어 있는 리튬 전이금속 복합산화물을 포함하는 정극 활물질.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 리튬 전이금속 복합산화물이 LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 및 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 산화물인 것을 특징으로 하는 정극 활물질.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 카본화합물의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 정극 활물질.

【청구항 4】

제1항에 따른 정극 활물질의 제조방법으로서,

전이금속 화합물 1몰에 대하여 1.0몰 초과 1.2몰 이하의 리튬 화합물을 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 $\text{CO}_2:\text{O}_2$ 의 분압비가 1: 0.001 내지 1,000인 조건하에서 열처리하는 단계를 포함하는 정극 활물질의 제조방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 열처리온도는 600℃ 내지 1000℃ 인 것을 특징으로 하는 정극 활물질의 제조방법.

【청구항 6】

제4항에 있어서, 상기 리튬 화합물이 리튬 카보네이트, 리튬 하이드록사이드, 리튬 나이트레이트, 리튬 설페이트, 리튬 아세테이트 또는 리튬 옥사이드 인 것을 특징으로 하는 정극 활물질의 제조방법.

【청구항 7】

제4항에 있어서, 상기 전이금속 화합물이 전이금속 카보네이트, 전이금속 하이드록사이드, 전이금속 나이트레이트, 전이금속 설페이트, 전이금속 아세테이트 또는 전이금속 옥사이드인 것을 특징으로 하는 정극 활물질의 제조방법.

【청구항 8】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 정극 활물질을 포함하는 정극;

리튬 이온의 삽입, 탈삽입이 가능한 탄소재료를 포함하는 부극;

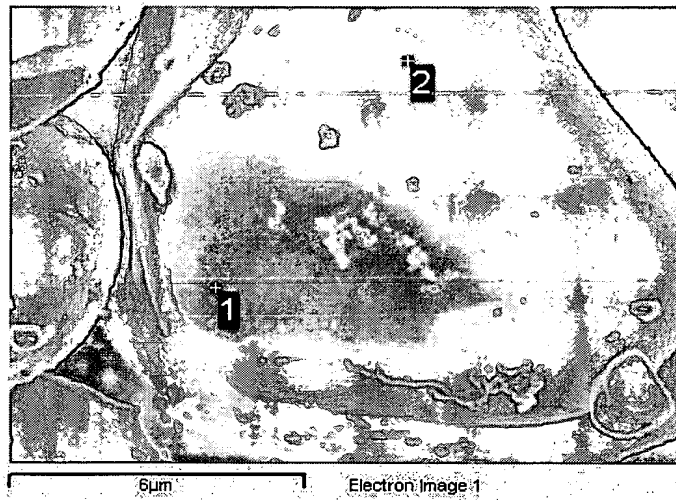
상기 정극과 상기 부극의 사이에 개재된 세퍼레이터;

비수계 용매에 전해질 용질이 용해된 전해액; 및

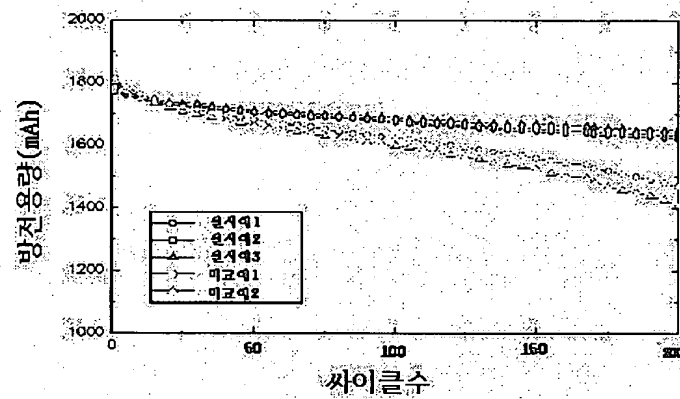
전지 내압의 상승에 의하여 구동되는 전지 내부의 전류 차단 수단을 포함하는 리튬 전지.

【도면】

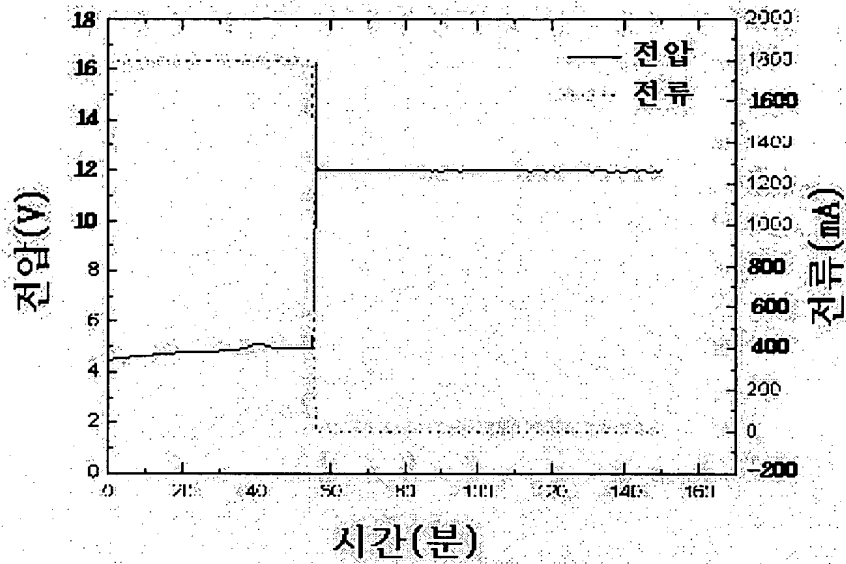
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

